

## 明 細 書

### 熱可塑性エラストマー組成物および成形品

#### 技術分野

- [0001] 本発明は、ネオジム系触媒を用いて重合した共役ジエン系重合体を使用した、柔軟性、圧縮永久歪み、機械的強度に優れた熱可塑性エラストマー組成物およびその成形品に関する。

#### 背景技術

- [0002] 共役ジエン系重合体は、工業的に極めて重要な役割を担っており、共役ジエン系化合物の重合触媒については、従来より数多くの提案がなされており、工業的に極めて重要な役割を担っている。特に、熱的・機械的特性において、高性能化された共役ジエン系重合体を得る目的で、高い1, 4-シス結合含量を与える数多くの重合触媒が、研究・開発されている。例えば、ニッケル、コバルト、チタンなどの遷移金属化合物を主成分とする複合触媒系は公知であり、その中の幾つかは、既にブタジエン、イソプレンなどの重合触媒として工業的に広く用いられている[非特許文献1:Ind. Eng. Chem., 48, 784(1956)、特許文献1:特公昭37-8198号公報参照]。
- [0003] ところで、熱可塑性エラストマー(TPE)[動的架橋型熱可塑性エラストマー(TPV)を含む]としては、EPDM/ポリオレフィン系樹脂(ポリエチレンまたはポリプロピレン)系が主流だが、ゴム弾性(圧縮永久歪み、反発弾性)に劣る欠点がある。
- 一方、ポリブタジエンゴムなどの上記のような従来の共役ジエン系重合体を使用したTPVは、EPDM系に比べてゴム弾性に優れるが(例えば、非特許文献2:A. Y. Coran, N. R. Legge, et al, "Thermoplastic Elastomer, "133(July, 1987))、機械的強度に劣る欠点がある。

- [0004] 非特許文献1:Ind. Eng. Chem., 48, 784(1956)

特許文献1:特公昭37-8198号公報

非特許文献2:A. Y. Coran, N. R. Legge, et al, "Thermoplastic Elastomer, "133(July, 1987)

#### 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、ネオジム系触媒を用いて重合された分子量分布がシャープな共役ジエン系重合体を使用することで、柔軟性、圧縮永久歪み、機械的物性に優れたTPEおよびTPVを得ることを目的とする。

## 課題を解決するための手段

- [0006] 本発明は、(A)共役ジエン系化合物を希土類元素化合物系触媒を用いて重合して得られる共役ジエン系重合体、および(B)熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。

ここで、上記(A)共役ジエン系重合体としては、共役ジエン系化合物を下記(a)～(d)成分を主成分とする触媒を用い重合して得られるものが好ましい。

(a)成分;周期律表の原子番号57～31にあたる希土類元素含有化合物、または、これらの化合物とルイス塩基との反応から得られる化合物(以下「(a)希土類金属化合物」ともいう)

(b)成分;アルモキサン

(c)成分; $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ (式中、 $\text{R}^1$ ～ $\text{R}^2$ は同一または異なり、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子、 $\text{R}^3$ は炭素数1～10の炭素原子を含む炭化水素基、ただし、 $\text{R}^3$ は上記 $\text{R}^1$ または $\text{R}^2$ と同一または異なってもよい)に対応する有機アルミニウム化合物

(d)成分;ハロゲン化ケイ素化合物および/またはハロゲン化有機ケイ素化合物(以下「(d)ケイ素化合物」ともいう)

上記、(a)成分としては、ネオジムが好ましい。

また、上記共役ジエン系化合物としては、1, 3-ブタジエンが好ましい。

さらに、上記(A)共役ジエン系重合体は、1, 4-シス結合含量90%以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比(Mw/Mn)が3.5以下であることが好ましい。

一方、上記(B)熱可塑性樹脂としては、結晶性ポリオレフィン系樹脂、非晶性ポリオレフィン系樹脂、および水添ジエン重合体の群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物としては、上記(A)共役ジエン系重合体と(B)熱可塑性樹脂とを架橋剤存在下で動的熱処理されたものが好ましい。

さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の配合割合は、(A)共役ジエン系重合体が50〜95重量部、(B)熱可塑性樹脂が50〜5重量部[ただし、(A) + (B) = 100重量部]が好ましい。

さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、(A)共役ジエン系重合体と、(B)熱可塑性樹脂との合計を100重量部とした場合に、200重量部以下の軟化剤および/または可塑剤を含有してもよい。

次に、本発明は、上記熱可塑性エラストマー組成物からなる成形品に関する。

### 発明の効果

- [0007] 本発明によれば、ネオジム系触媒にて重合した共役ジエン系重合体を使用することにより、柔軟性、圧縮永久歪み、機械的強度に優れた熱可塑性エラストマー組成物およびその成形品が得られる。

### 発明を実施するための最良の形態

#### [0008] (A)共役ジエン系重合体

本発明に用いられる(A)共役ジエン系重合体としては、希土類元素化合物系触媒を用いて重合された重合体であればいかなるものでもよいが、好ましくは、上記(a)〜(d)成分を主成分とする触媒系が用いられる。

#### [0009] (a)希土類化合物:

本発明の触媒に使用される(a)成分としては、周期律表の原子番号57〜71にあたる希土類元素含有化合物またはこれらの化合物とルイス塩基との反応から得られる化合物である。好ましい元素は、ネオジム、プラセオジム、セリウム、ランタン、ガドリニウムなど、またはこれらの混合物であり、さらに好ましくはネオジムである。本発明の希土類元素含有化合物は、カルボン酸塩、アルコキサイド、β-ジケトン錯体、リン酸塩または亜リン酸塩であり、この中でも、カルボン酸塩またはリン酸塩が好ましく、特にカルボン酸塩が好ましい。

- [0010] 希土類元素のカルボン酸塩としては、一般式 $(R^{23}-CO_2)_3M$ (式中、Mは周期律表の原子番号57〜71にあたる希土類元素である)で表され、 $R^{23}$ は炭素数1〜20の炭

化水素基を示し、好ましくは飽和または不飽和のアルキル基であり、かつ直鎖状、分岐状または環状であり、カルボキシ基は1級、2級または3級の炭素原子に結合している。

具体的には、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、安息香酸、ナフテン酸、バーサチック酸[シェル化学社製の商品名であって、カルボキシ基が3級炭素原子に結合しているカルボン酸である]などの塩が挙げられ、2-エチルヘキサン酸、ナフテン酸、バーサチック酸の塩が好ましい。

[0011] 希土類元素のアルコキサイドは、一般式 $(R^{24}O)_3M$  ( $M$ は、周期律表の原子番号57〜71にあたる希土類元素である)であり、 $R^{24}$ は炭素数1〜20の炭化水素基を示し、好ましくは飽和または不飽和のアルキル基であり、かつ長鎖状、分岐状または環状であり、カルボキシ基は1級、2級または3級の炭素原子に結合している。 $R^{24}O$ で表されるアルコキシ基の例として、2-エチルヘキシルアルコキシ基、オレイルアルコキシ基、ステアリルアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルアルコキシ基などが挙げられる。この中でも好ましいものは、2-エチルヘキシルアルコキシ基、ベンジルアルコキシ基である。

[0012] 希土類元素の $\beta$ -ジケトン錯体としては、希土類元素の、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、プロピオニルアセトン、バレリルアセトン、エチルアセチルアセトン錯体などが挙げられる。この中でも好ましいものは、アセチルアセトン錯体、エチルアセチルアセトン錯体である。

[0013] 希土類元素のリン酸塩または亜リン酸塩としては、希土類元素の、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-メチルヘプチル)、リン酸ビス(p-ノニルフェニル)、リン酸ビス(ポリエチレングリコール-p-ノニルフェニル)、リン酸(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)、リン酸(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-p-ノニルフェニル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、ビス(1-メチルヘプチル)ホスフィン酸、ビス(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸、(1-メチルヘプチル)(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸、(2-エチルヘキシル)(p-ノニルフェニル)ホスフィン酸などの塩が挙げられ、好ましい例としては、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)、リン酸ビス(1-

メチルヘプチル)、2-エチルヘキシルホスホン酸モノ-2-エチルヘキシル、ビス(2-エチルヘキシル)ホスフィン酸の塩が挙げられる。以上、例示した中でも特に好ましいものは、ネオジムのリン酸塩またはネオジムのカルボン酸塩であり、特にネオジムの2-エチルヘキサノ酸塩、ネオジムのバーサチック酸塩などのカルボン酸塩が最も好ましい。

[0014] 上記の希土類元素含有化合物を溶剤に容易に可溶化させるために用いられるルイス塩基は、希土類元素の金属化合物1モルあたり、0〜30モル、好ましくは1〜10モルの割合で、両者の混合物として、またはあらかじめ両者を反応させた生成物として用いられる。

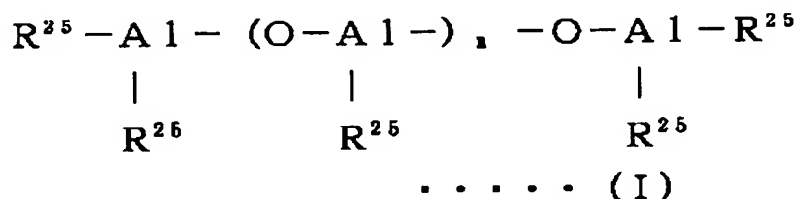
ここで、ルイス塩基としては、例えばアセチルアセトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、N, N-ジメチルホルムアミド、チオフェン、ジフェニルエーテル、トリエチルアミン、有機リン化合物、1価または2価のアルコールが挙げられる。

以上の(a)成分は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

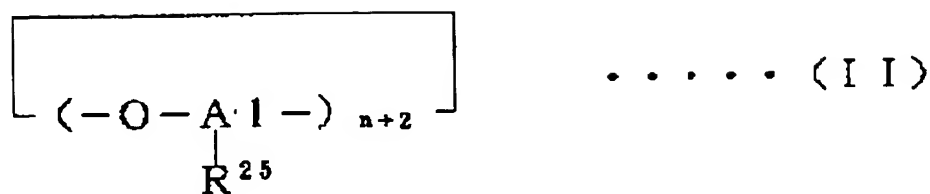
[0015] (b)アルモキサン:

本発明の触媒に使用される(b)アルモキサンは、式(I)または式(II)で示される構造を有する化合物である。また、ファインケミカル、23, (9), 5(1994)、J. Am. Chem. Soc., 115, 4971(1993)、J. Am. Chem. Soc., 117, 6465(1995)で示されるアルモキサンの会合体でもよい。

[0016] [化1]



[0017] [化2]



[0018] (式中、 $\text{R}^{25}$ は炭素数1〜20の炭素原子を含む炭化水素基、 $n$ は2以上の整数である。)

式(I)または式(II)で表されるアルモキサンにおいて、 $\text{R}^{25}$ で表される炭化水素基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ヘキシル、イソヘキシル、オクチル、イソオクチル基などが挙げられ、好ましくは、メチル、エチル、イソブチル、*t*-ブチル基であり、特に好ましくはメチル基である。また、 $n$ は2以上、好ましくは4〜100の整数である。(b)アルモキサンの具体例としては、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、*n*-プロピルアルモキサン、*n*-ブチルアルモキサン、イソブチルアルモキサン、*t*-ブチルアルモキサン、ヘキシルアルモキサン、イソヘキシルアルモキサンなどが挙げられる。

[0019] (b)アルモキサンの製造は、公知のいかなる技術を用いてもよく、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの有機溶媒中に、トリアルキルアルミニウムまたはジアルキルアルミニウムモノクロリドを加え、さらに水、水蒸気、水蒸気含有チッ素ガスあるいは硫酸銅5水塩や硫酸アルミニウム16水塩などの結晶水を有する塩を加えて反応させることにより製造することができる。

以上の(b)アルモキサンは、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

[0020] (c)有機アルミニウム化合物:

本発明の触媒に使用される(c)  $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  (式中、 $\text{R}^1$ 〜 $\text{R}^2$ は同一または異なり、炭素数1〜10の炭素原子を含む炭化水素基または水素原子、 $\text{R}^3$ は炭素数1〜10の炭素原子を含む炭化水素基であり、ただし、 $\text{R}^3$ は上記 $\text{R}^1$ または $\text{R}^2$ と同一または異なってもよい)に対応する有機アルミニウム化合物としては、例えばトリメチルアルミニ

ウム、トリエチルアルミニウム、トリ-n-プロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-t-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジ-n-プロピルアルミニウム、水素化ジ-n-ブチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウム、水素化ジヘキシルアルミニウム、水素化ジイソヘキシルアルミニウム、水素化ジオクチルアルミニウム、水素化ジイソオクチルアルミニウム、エチルアルミニウムジハライド、n-プロピルアルミニウムジハライド、イソブチルアルミニウムジハライドなどが挙げられ、好ましくはトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、水素化ジエチルアルミニウム、水素化ジイソブチルアルミニウムである。

本発明の(c)有機アルミニウム化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

[0021] (d)ケイ素化合物:

本発明の触媒に使用量される(d)成分は、ハロゲン化ケイ素化合物および/またはハロゲン化有機ケイ素化合物である。

(d)成分のうち、ハロゲン化ケイ素化合物としては、例えば四塩化ケイ素、四臭化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、ヘキサクロロジシランなどが挙げられる。

また、(d)成分のうち、ハロゲン化有機ケイ素化合物としては、例えばトリフェニルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルクロロシラン、トリメチルブロモシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン、ジオクチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリクロロシラン、トリブロモシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルジメチルクロロシラン、クロロメチルシラン、クロロメチルトリメチルシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン、クロロメチルメチルジクロロシラン、クロロメチルトリクロロシラン、ジクロロメチルシラン、ジクロロメチルメチルジクロロシラン、ジクロロメチルジメチル

クロシラン、ジクロロテトラメチルジシラン、テトラクロロジメチルシラン、ビスクロロジメチルシリルエタン、ジクロロテトラメチルジシロキサン、トリメチルシロキシジクロロシラン、トリメチルシロキシジメチルクロロシラン、トリストリメチルシロキシジクロロシランなどが挙げられる。(d)成分としては、好ましくは四塩化ケイ素、トリエチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、エチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリクロロシラン、ジクロロテトラメチルジシラン、ジクロロテトラメチルジシロキサン、さらに好ましくは四塩化ケイ素である。

以上の(d)成分は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

[0022] 本発明で使用する触媒の各成分の量または組成比は、その目的あるいは必要性に応じて種々の異なったものに設定される。このうち、(a)成分は、100gの共役ジェン系化合物に対し、0.0001〜1.0ミリモルの量を用いるのがよい。0.0001ミリモル未満では、重合活性が低くなり好ましくなく、一方、1.0ミリモルを超えると、触媒濃度が高くなり、脱灰工程が必要となり好ましくない。特に、0.0005〜0.5ミリモルの量を用いるのが好ましい。

また、一般に、(b)成分の使用量は、(a)成分に対するAlのモル比で表すことができ、(a)成分対(b)成分の割合は、モル比で、1:1〜1:500、好ましくは1:3〜1:250、さらに好ましくは1:5〜1:100である。

さらに、(c)成分の使用量は、(a)成分:(c)成分が、モル比で、1:1〜1:300、好ましくは1:3〜1:150である。

さらに、(d)成分の使用量は、(a)成分と(d)成分が、モル比で、1:0.1〜1:30、好ましくは1:0.2〜1:15である。

これらの触媒量または触媒構成成分比の範囲外では、高活性な触媒として作用せず、または触媒残渣除去する工程が必要になるため好ましくない。

なお、上記(a)〜(d)成分以外に、重合体の分子量を調節する目的で、水素ガスを共存させて重合反応を行ってもよい。

[0023] 触媒成分として、上記の(a)成分、(b)成分、(c)成分および(d)成分以外に、必要

に応じて、共役ジエン系化合物および／または非共役ジエン系化合物を、(a)成分の化合物1モルあたり、0ー50モルの割合で用いてもよい。

触媒製造用に用いられる共役ジエン系化合物は、重合用のモノマーと同じく、1, 3-ブタジエン、イソプレンなども用いることができる。また、非共役ジエン系化合物としては、例えばジビニルベンゼン、ジイソプロペニルベンゼン、トリイソプロペニルベンゼン、1, 4-ビニルヘキサジエン、エチリデンノルボルネンなどが挙げられる。

触媒成分としての共役ジエン系化合物および／または非共役ジエン系化合物は必須ではないが、これを併用すると、触媒活性が一段と向上する利点がある。

- [0024] 触媒の製造は、例えば溶媒に溶解した(a)成分ー(d)成分、さらに必要に応じて、共役ジエン系化合物および／または非共役ジエン系化合物を反応させることによる。その際、各成分の添加順序は任意でよい。

これらの各成分は、あらかじめ混合、反応させ、熟成させることが、重合活性の向上、重合開始誘導体期間の短縮の意味から好ましい。

ここで、熟成温度は0ー100℃、好ましくは20ー80℃である。0℃未満では、十分に熟成が行われず、一方、100℃を超えると、触媒活性の低下や、分子量分布の広がりが起こり好ましくない。

熟成時間は、特に制限はなく、重合反応槽に添加する前にライン中で接触させることもでき、通常は、0. 5分以上であれば充分であり、数日間は安定である。

- [0025] 本発明では、共役ジエン系化合物を、上記(a)ー(d)成分を主成分とする触媒を用い、重合した(A)共役ジエン系重合体を用いる。

本発明の触媒で重合できる共役ジエン系化合物としては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、ミルセンなどが挙げられ、好ましくは1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエン、特に好ましくは1, 3-ブタジエンである。

これらの共役ジエン系化合物は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもでき、2種以上混合して用いる場合は、共重合体が得られる。

- [0026] 本発明の(A)共役ジエン系重合体は、溶媒を用いて、または無溶媒下で行うことができる。

重合溶媒としては、不活性な有機溶媒であり、例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭素数4〜10の飽和脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの炭素数6〜20の飽和脂環式炭化水素、1-ブテン、2-ブテンなどのモノオレフィン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、1, 2-ジクロルエタン、クロルベンゼン、ブロムベンゼン、クロルトルエンなどのハロゲン化炭化水素が挙げられる。

[0027] 重合温度は、通常、 $-30^{\circ}\text{C}$ 〜 $+200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0$ 〜 $+150^{\circ}\text{C}$ である。

重合反応は、回分式でも、連続式でもよい。なお、重合溶媒を用いる場合、この溶媒中の単量体濃度は、通常、5〜50重量%、好ましくは7〜35重量%である。また、重合体を製造するために、本発明の希土類元素化合物系触媒および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくすような配慮が必要である。

[0028] 本発明によれば、特定の触媒を用いているため、1, 4-シス結合含量が高く、かつ分子量分布がシャープな共役ジエン系重合体を得ることができる。

このように、(a)〜(d)成分を主成分とする触媒を用いて得られる変性前の共役ジエン系重合体は、1, 4-シス結合含量が好ましくは90%以上、さらに好ましくは92%以上、1, 2-ビニル結合含量が好ましくは2.5%以下、さらに好ましくは2.0%以下である。これらの範囲外では、機械的物性、耐摩耗性が劣ることになる。

これら共役ジエン系重合体の1, 4-シス結合含量などのマイクロ構造の調整は、触媒組成比、重合温度をコントロールすることによって容易に行うことができる。

[0029] また、本発明において、得られる共役ジエン系重合体の重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比である $M_w/M_n$ は、好ましくは3.5以下、さらに好ましくは3.3以下である。3.5を超えると、耐摩耗性が劣る。

この $M_w/M_n$ の調整は、上記(a)〜(d)成分のモル比をコントロールすることによって容易に行うことができる。

さらに、上記共役ジエン系重合体のムーニー粘度( $ML_{1+4}, 100^{\circ}\text{C}$ )は、好ましくは10〜100、さらに好ましくは15〜90の範囲である。10未満では、加硫後の機械的物

性、耐摩耗性が劣り、一方、100を超えると、混練り時の加工性が劣り、機械的特性が悪化する。

さらに、本発明で得られる共役ジエン系重合体の分子量は、広い範囲にわたって変化させることができるが、そのポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常、5万ー150万、好ましくは10万ー100万であり、5万未満では液状のポリマーとなり、一方150万を超えると加工性が劣り、ロールやバンバリーでの混練り時にトルクが過大にかかったり、配合ゴムが高温になり劣化が起こり、またカーボンブラックの分散が不良となり加硫ゴムの性能が劣るなどの問題が生起し好ましくない。

[0030] 目的とする共役ジエン系重合体は、必要に応じて、重合停止剤、重合体安定剤を反応系に加え、共役ジエン系重合体の製造における公知の脱溶剤、乾燥操作により回収することができる。

[0031] なお、本発明では、このようにして希土類元素化合物系触媒を用いて共役ジエン系化合物を重合し、引き続き、得られるポリマーの活性末端に、下記(e)ー(j)成分の群から選ばれた少なくとも1種の化合物を反応させる(以下「変性」ともいう)ことにより、重合体分子量を増大もしくは重合体鎖を分岐化された重合体を形成させることができる。この変性により、耐摩耗性、機械的特性、コールドフローが改良される。

[0032] (e)成分; $R_n^4 M' X_{4-n}$ 、 $M' X_4$ 、 $M' X_3$ 、 $R_n^4 M' (-R^5-COOR^6)_{4-n}$  または  $R_n^4 M' (-R^5-COR^6)_{4-n}$   
(式中、 $R^4-R^5$ は同一または異なり、炭素数1ー20の炭素原子を含む炭化水素基、 $R^6$ は炭素数1ー20の炭素原子を含む炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基またはエステル基を含んでもよく、 $M'$  はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、 $X$ はハロゲン原子、 $n$ は0ー3の整数である)に対応するハロゲン化有機金属化合物、ハロゲン化金属化合物または有機金属化合物

(f)成分;分子中に、 $Y=C=Z$ 結合(式中、 $Y$ は炭素原子、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子、 $Z$ は酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である)を含有するヘテロクムレン化合物

(g)成分;分子中に

[0033] [化3]

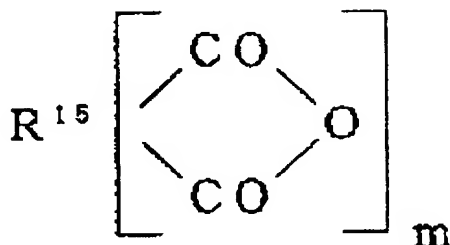


[0034] 結合(式中、Yは、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である)を含有するヘテロ3員環化合物

(h)成分;ハロゲン化イソシアノ化合物

(i)成分; $R^7-(COOH)_m$ 、 $R^8(COX)_m$ 、 $R^9-(COO-R^{10})$ 、 $R^{11}-OCOO-R^{12}$ 、 $R^{13}-(COOCO-R^{14})_m$ 、または

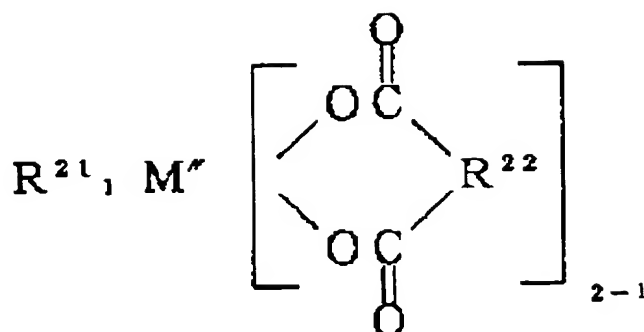
[0035] [化4]



[0036] (式中、 $R^7-R^{15}$ は同一または異なり、炭素数1〜50の炭素原子を含む炭化水素基、Xはハロゲン原子、mは1〜5の整数である)に対応するカルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物または酸無水物

(j)成分; $R^{16}_1 M'' (OCOR^{17})_{4-1}$ 、 $R^{18}_1 M'' (OCO-R^{19}-COOR^{20})_{4-1}$ 、または

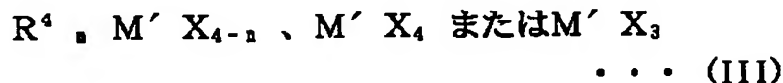
[0037] [化5]



[0038] (式中、 $R^{16}$ 〜 $R^{22}$ は同一または異なり、炭素数1〜20の炭素原子を含む炭化水素基、 $M''$ はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、 $l$ は0〜3の整数である)に対応するカルボン酸の金属塩

[0039] 本発明において、ポリマーの活性末端と反応させる(e)ハロゲン化有機金属化合物またはハロゲン化金属化合物は、下記式(III)で表される。

[0040] [化6]



[0041] (式中、 $R^4$ は炭素数1〜20の炭素原子を含む炭化水素基、 $M'$ はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、 $X$ はハロゲン原子、 $n$ は0〜3の整数である。)

上記式(III)中、 $M'$ がスズ原子の場合には、(e)成分としては、例えばトリフェニルスズクロリド、トリブチルスズクロリド、トリイソプロピルスズクロリド、トリヘキシルスズクロリド、トリオクチルスズクロリド、ジフェニルスズジクロリド、ジブチルスズジクロリド、ジヘキシルスズジクロリド、ジオクチルスズジクロリド、フェニルスズトリクロリド、ブチルスズトリクロリド、オクチルスズトリクロリド、四塩化スズなどが挙げられる。

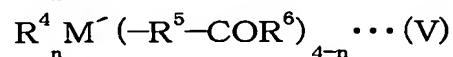
[0042] また、上記式(III)中、 $M'$ がケイ素原子の場合には、(e)成分としては、例えばトリフェニルクロロシラン、トリヘキシルクロロシラン、トリオクチルクロロシラン、トリブチルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ジヘキシルジクロロシラン

、ジオクチルジクロロシラン、ジブチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルジクロロシラン、フェニルクロロシラン、ヘキシルトリジクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、四塩化ケイ素などが挙げられる。

[0043] さらに、上記式(III)中、 $M'$  がゲルマニウム原子の場合には、(e)成分としては、例えばトリフェニルゲルマニウムクロリド、ジブチルゲルマニウムジクロリド、ジフェニルゲルマニウムジクロリド、ブチルゲルマニウムトリクロリド、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられる。

さらに、式(III)中、 $M'$  がリン原子の場合には、(e)成分としては、例えば三塩化リンなどが挙げられる。

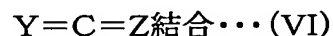
[0044] また、本発明において、(e)成分として、下記式(IV)で表されるエステル基、または下記式(V)で表されるカルボニル基を分子中に含んだ有機金属化合物を使用することもできる。



(式中、 $R^4$ — $R^5$ は同一または異なり、炭素数1〜20の炭素原子を含む炭化水素基、 $R^6$ は炭素数1〜20の炭素原子を含む炭化水素基であり、側鎖にカルボニル基またはエステル基を含んでいてもよく、 $M'$  はスズ原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子またはリン原子、Xはハロゲン原子、nは0〜3の整数である。)

これらの(e)成分は、任意の割合で併用してもよい。

[0045] ポリマーの活性末端と反応させる(f)ヘテロクムレン化合物は、下記式(VI)で表される構造を有する化合物である。



(式中、Yは炭素原子、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子、Zは酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である。)

ここで、(f)成分のうち、Yが炭素原子、Zが酸素原子の場合、ケテン化合物であり、Yが炭素原子、Zがイオウ原子の場合、チオケテン化合物であり、Yがチッ素原子、Zが酸素原子の場合、イソシアナート化合物であり、Yがチッ素原子、Zがイオウ原子の場合、チオイソシアナート化合物であり、YおよびZがともにチッ素原子の場合、カル

ボジイミド化合物であり、YおよびZがともに酸素原子の場合、二酸化炭素であり、Yが酸素原子、Zがイオウ原子の場合、硫化カルボニルであり、YおよびZがともにイオウ原子の場合、二硫化炭素である。しかしながら、(f)成分は、これらの組み合わせに限定されるものではない。

[0046] このうち、ケテン化合物としては、例えばエチルケテン、ブチルケテン、フェニルケテン、トルイルケテンなどが挙げられる。チオケテン化合物としては、例えばエチレンチオケテン、ブチルチオケテン、フェニルチオケテン、トルイルチオケテンなどが挙げられる。イソシアナート化合物としては、例えばフェニルイソシアナート、2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、ポリメリックタイプのジフェニルメタンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートなどが挙げられる。チオイソシアナート化合物としては、例えばフェニルチオイソシアナート、2, 4-トリレンジチオイソシアナート、ヘキサメチレンジチオイソシアナートなどが挙げられる。カルボジイミド化合物としては、例えばN, N'-ジフェニルカルボジイミド、N, N'-エチルカルボジイミドなどが挙げられる。

[0047] ポリマーの活性末端と反応させる(g)ヘテロ3員環化合物は、下記式(VII)で表される構造を有する化合物である。

[0048] [化7]



..... (VII)

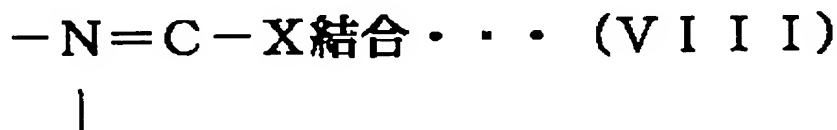
[0049] (式中、Y'は、酸素原子、チッ素原子またはイオウ原子である。)

ここで、(g)成分のうち、例えばY'が、酸素原子の場合、エポキシ化合物であり、チッ素原子の場合、エチレンイミン誘導体であり、イオウ原子の場合、チイラン化合物である。ここで、エポキシ化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エポキシ化大豆油、エポキシ化天然ゴムなどが挙げられる。また、エチレンイミン誘導体としては、例えばエチレンイミン、プロピレンイミン、N-フェニルエチレンイミン、N-(β-シアノエチル)エチレンイミンなど

が挙げられる。さらに、チイラン化合物としては、例えばチイラン、メチルチイラン、フェニルチイランなどが挙げられる。

[0050] ポリマーの活性末端と反応させる(h)ハロゲン化イソシアノ化合物は、下記式(VIII)で表される構造を有する化合物である。

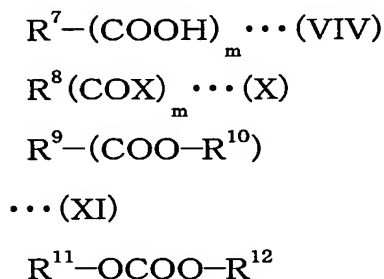
[0051] [化8]



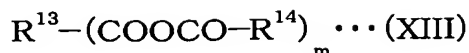
[0052] (式中、Xはハロゲン原子である。)

(h)ハロゲン化イソシアノ化合物としては、例えば2-アミノ-6-クロロピリジン、2, 5-ジブromoピリジン、4-クロロ-2-フェニルキナゾリン、2, 4, 5-トリブromoイミダゾール、3, 6-ジクロロ-4-メチルピリダジン、3, 4, 5-トリクロロピリダジン、4-アミノ-6-クロロ-2-メルカプトピリミジン、2-アミノ-4-クロロ-6-メチルピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジクロロピリミジン、6-クロロ-2, 4-ジメトキシピリミジン、2-クロロピリミジン、2, 4-ジクロロ-6-メチルピリミジン、4, 6-ジクロロ-2-(メチルチオ)ピリミジン、2, 4, 5, 6-テトラクロロピリミジン、2, 4, 6-トリクロロピリミジン、2-アミノ-6-クロロピラジン、2, 6-ジクロロピラジン、2, 4-ビス(メチルチオ)-6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジン、2-ブromo-5-ニトロチアゾール、2-クロロベンゾチアゾール、2-クロロベンゾオキサゾールなどが挙げられる。

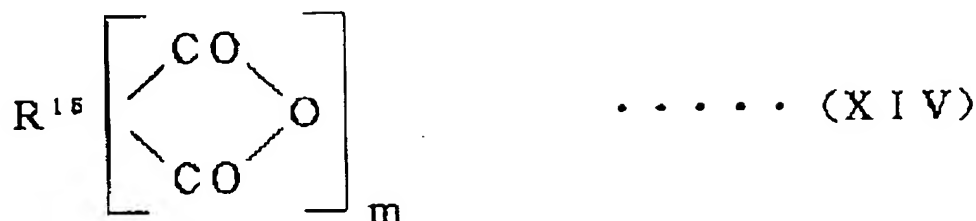
[0053] ポリマーの活性末端と反応させる(i)カルボン酸、酸ハロゲン化物、エステル化合物、炭酸エステル化合物または酸無水物は、下記式(VIV)～(XIV)で表される構造を有する化合物である。



... (XII)



[0054] [化9]



[0055] (式中、 $R^7-R^{15}$ は同一または異なり、炭素数1〜50の炭素原子を含む炭化水素基、Xはハロゲン原子、mは1〜5の整数である。)

ここで、(i)成分のうち、式(VIV)表されるカルボン酸としては、例えば酢酸、ステアリン酸、アジピン酸、マレイン酸、安息香酸、アクリル酸、メタアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、メリット酸、ポリメタアクリル酸エステル化合物またはポリアクリル酸化合物の全あるいは部分加水分解物などが挙げられる。

[0056] 式(X)で表される酸ハロゲン化物としては、例えば酢酸クロリド、プロピオン酸クロリド、ブタン酸クロリド、イソブタン酸クロリド、オクタン酸クロリド、アクリル酸クロリド、安息香酸クロリド、ステアリン酸クロリド、フタル酸クロリド、マレイン酸クロリド、オキサリン酸クロリド、ヨウ化アセチル、ヨウ化ベンゾイル、フッ化アセチル、フッ化ベンゾイルなどが挙げられる。

[0057] 式(XI)で表されるエステル化合物としては、例えば酢酸エチル、ステアリン酸エチル、アジピン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、安息香酸メチル、アクリル酸エチル、メタアクリル酸エチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジメチル、トリメリット酸トリブチル、ピロメリット酸テトラオクチル、メリット酸ヘキサエチル、酢酸フェニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリイソブチルアクリレートなどが、また、式(XII)で表される炭酸エステル化合物としては、例えば炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジヘキシル、炭酸ジフェニルなどが挙げられる。酸無水物としては、例えば無水酢酸、無水プロピオン酸、無水イソ酪酸、無水イソ吉草酸、無水ヘプタン

酸、無水安息香酸、無水ケイ皮酸などの式(XIII)で表される分子間の酸無水物や、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、スチレンー無水マレイン酸共重合体などの式(XIV)で表される分子内の酸無水物が挙げられる。

[0058] なお、(i)成分に挙げた化合物は、本発明の目的を損なわない範囲で、カップリング剤分子中に、例えばエーテル基、3級アミノ基などの非プロトン性の極性基を含むものであっても構わない。

また、(i)成分は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

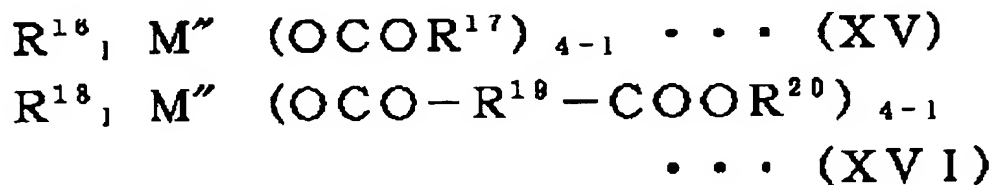
さらに、(i)成分は、フリーのアルコール基、フェノール基を含む化合物を不純物として含むものであってもよい。

また、(i)成分は、単独もしくはこれらの化合物の2種以上の混合物であってもよい。

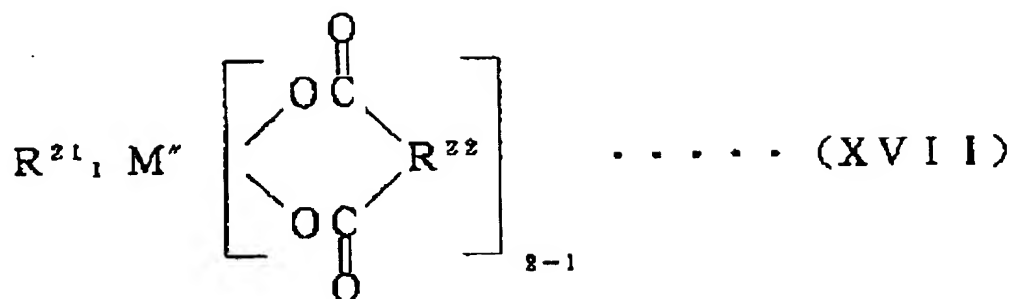
さらに、フリーのアルコール基、フェノール基を含む化合物を不純物として含むものであってもよい。

[0059] ポリマーの活性末端と反応させる(j)カルボン酸の金属塩は、下記式(XV)ー(XVI)で表される構造を有する。

[0060] [化10]



[0061] [化11]



[0062] (式中、 $R^{16}$ — $R^{22}$ は同一または異なり、炭素数1—20の炭素原子を含む炭化水素基、 $M''$ はスズ原子、ケイ素原子またはゲルマニウム原子、 $l$ は0—3の整数である。)

[0063] ここで、(j)成分のうち、上記式(XV)で表される化合物としては、例えばトリフェニルスズラウレート、トリフェニルスズ—2—エチルヘキサテート、トリフェニルスズナフテート、トリフェニルスズアセテート、トリフェニルスズアクリレート、トリ— $n$ —ブチルスズラウレート、トリ— $n$ —ブチルスズ—2—エチルヘキサテート、トリ— $n$ —ブチルスズナフテート、トリ— $n$ —ブチルスズアセテート、トリ— $n$ —ブチルスズアクリレート、トリ— $t$ —ブチルスズラウレート、トリ— $t$ —ブチルスズ—2—エチルヘキサテート、トリ— $t$ —ブチルスズナフテート、トリ— $t$ —ブチルスズアセテート、トリ— $t$ —ブチルスズアクリレート、トリイソブチルスズラウレート、トリイソブチルスズ—2—エチルヘキサテート、トリイソブチルスズナフテート、トリイソブチルスズアセテート、トリイソブチルスズアクリレート、トリイソプロピルスズラウレート、トリイソプロピルスズ—2—エチルヘキサテート、トリイソプロピルスズナフテート、トリイソプロピルスズアセテート、トリイソプロピルスズアクリレート、トリヘキシルスズラウレート、トリヘキシルスズ—2—エチルヘキサテート、トリヘキシルスズアセテート、トリヘキシルスズアクリレート、トリオクチルスズラウレート、トリオクチルスズ—2—エチルヘキサテート、トリオクチルスズナフテート、トリオクチルスズアセテート、トリオクチルスズアクリレート、トリ—2—エチルヘキシルスズラウレート、トリ—2—エチルヘキシルスズ—2—エチルヘキサテート、トリ—2—エチルヘキシルスズナフテート、トリ—2—エチルヘキシルスズアセテート、トリ—2—エチルヘキシルスズアクリレート、トリステアリスズラウレート、トリステアリスズ—2—エチルヘキサテート、トリステアリスズナフテート、トリステアリスズアセテート、トリステアリスズアクリレート、トリベンジルスズラウレート、トリベ

ンジルスズ-2-エチルヘキサテート、トリベンジルスズナフテート、トリベンジルスズアセテート、トリベンジルスズアクリレート、ジフェニルスズジラウレート、ジフェニルスズ-2-エチルヘキサテート、ジフェニルスズジステアレート、ジフェニルスズジナフテート、ジフェニルスズジアセテート、ジフェニルスズジアクリレート、ジ-n-ブチルスズジラウレート、ジ-n-ブチルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジ-n-ブチルスズジステアレート、ジ-n-ブチルスズジナフテート、ジ-n-ブチルスズジアセテート、ジ-n-ブチルスズジアクリレート、ジ-t-ブチルスズジラウレート、ジ-t-ブチルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジ-t-ブチルスズジステアレート、ジ-t-ブチルスズジナフテート、ジ-t-ブチルスズジアセテート、ジ-t-ブチルスズジアクリレート、ジイソブチルスズジラウレート、ジイソブチルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジイソブチルスズジステアレート、ジイソブチルスズジナフテート、ジイソブチルスズジアセテート、ジイソブチルスズジアクリレート、ジイソプロピルスズジラウレート、ジイソプロピルスズ-2-エチルヘキサテート、ジイソプロピルスズジステアレート、ジイソプロピルスズジナフテート、ジイソプロピルスズジアセテート、ジイソプロピルスズジアクリレート、ジヘキシルスズジラウレート、ジヘキシルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジヘキシルスズジステアレート、ジヘキシルスズジナフテート、ジヘキシルスズジアセテート、ジヘキシルスズジアクリレート、ジ-2-エチルヘキシルスズジラウレート、ジ-2-エチルヘキシルスズ-2-エチルヘキサテート、ジ-2-エチルヘキシルスズジステアレート、ジ-2-エチルヘキシルスズジナフテート、ジ-2-エチルヘキシルスズジアセテート、ジ-2-エチルヘキシルスズジアクリレート、ジオクチルスズジラウレート、ジオクチルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジオクチルスズジステアレート、ジオクチルスズジナフテート、ジオクチルスズジアセテート、ジオクチルスズジアクリレート、ジステアリスズジラウレート、ジステアリスズジ-2-エチルヘキサテート、ジステアリスズジステアレート、ジステアリスズジナフテート、ジステアリスズジアセテート、ジステアリスズジアクリレート、ジベンジルスズジラウレート、ジベンジルスズジ-2-エチルヘキサテート、ジベンジルスズジステアレート、ジベンジルスズジナフテート、ジベンジルスズジアセテート、ジベンジルスズジアクリレート、フェニルスズトリラウレート、フェニルスズトリ-2-エチルヘキサテート、フェニルスズトリナフテート、フェニルスズトリアセテート、フェニルスズトリアクリレート、n

ーブチルスズトリラウレート、n-ブチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、n-ブチルスズトリナフテート、n-ブチルスズトリアセテート、n-ブチルスズトリアクリレート、t-ブチルスズトリラウレート、t-ブチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、t-ブチルスズトリナフテート、t-ブチルスズトリアセテート、t-ブチルスズトリアクリレート、イソブチルスズトリラウレート、イソブチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、イソブチルスズトリナフテート、イソブチルスズトリアセテート、イソブチルスズトリアクリレート、イソプロピルスズトリラウレート、イソプロピルスズトリ-2-エチルヘキサテート、イソプロピルスズトリナフテート、イソプロピルスズトリアセテート、イソプロピルスズトリアクリレート、ヘキシルスズトリラウレート、ヘキシルスズトリ-2-エチルヘキサテート、ヘキシルスズトリナフテート、ヘキシルスズトリアセテート、ヘキシルスズトリアクリレート、オクチルスズトリラウレート、オクチルスズトリ-2-エチルヘキサテート、オクチルスズトリナフテート、オクチルスズトリアセテート、オクチルスズトリアクリレート、2-エチルヘキシルスズトリラウレート、2-エチルヘキシルスズトリ-2-エチルヘキサテート、2-エチルヘキシルスズトリナフテート、2-エチルヘキシルスズトリアセテート、2-エチルヘキシルスズトリアクリレート、ステアシルスズトリラウレート、ステアシルスズトリ-2-エチルヘキサテート、ステアシルスズトリナフテート、ステアシルスズトリアセテート、ステアシルスズトリアクリレート、ベンジルスズトリラウレート、ベンジルスズトリ-2-エチルヘキサテート、ベンジルスズトリナフテート、ベンジルスズトリアセテート、ベンジルスズトリアクリレートなどが挙げられる。

- [0064] また、上記式(XVI)で表される化合物としては、例えばジフェニルスズビスメチルマレート、ジフェニルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジフェニルスズビスオクチルマレート、ジフェニルスズビスオクチルマレート、ジフェニルスズビスベンジルマレート、ジ-n-ブチルスズビスメチルマレート、ジ-n-ブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-n-ブチルスズビスオクチルマレート、ジ-n-ブチルスズビスベンジルマレート、ジ-t-ブチルスズビスメチルマレート、ジ-t-ブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-t-ブチルスズビスオクチルマレート、ジ-t-ブチルスズビスベンジルマレート、ジイソブチルスズビスメチルマレート、ジイソブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジイソブチルスズビスオクチルマレート、ジイソブチルスズビスベンジルマレート、ジイソプロピルスズビスメチルマレート、ジイソプロピルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ

イソプロピルスズビスオクチルマレート、ジイソプロピルスズビスベンジルマレート、ジヘキシルスズビスメチルマレート、ジヘキシルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジヘキシルスズビスオクチルマレート、ジヘキシルスズビスベンジルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスメチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスオクチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスベンジルマレート、ジオクチルスズビスメチルマレート、ジオクチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジオクチルスズビスオクチルマレート、ジオクチルスズビスベンジルマレート、ジステアリルスズビスメチルマレート、ジステアリルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジステアリルスズビスオクチルマレート、ジステアリルスズビスベンジルマレート、ジベンジルスズビスメチルマレート、ジベンジルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジベンジルスズビスオクチルマレート、ジベンジルスズビスベンジルマレート、ジフェニルスズビスメチルアジテート、ジフェニルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジフェニルスズビスオクチルアジテート、ジフェニルスズビスベンジルアジテート、ジ-n-ブチルスズビスメチルアジテート、ジ-n-ブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-n-ブチルスズビスオクチルアジテート、ジ-n-ブチルスズビスベンジルアジテート、ジ-t-ブチルスズビスメチルアジテート、ジ-t-ブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-t-ブチルスズビスオクチルアジテート、ジ-t-ブチルスズビスベンジルアジテート、ジイソブチルスズビスメチルアジテート、ジイソブチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジイソブチルスズビスオクチルアジテート、ジイソブチルスズビスベンジルアジテート、ジイソプロピルスズビスメチルアジテート、ジイソプロピルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジイソプロピルスズビスオクチルアジテート、ジイソプロピルスズビスベンジルアジテート、ジヘキシルスズビスメチルアジテート、ジヘキシルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジヘキシルスズビスメチルアジテート、ジヘキシルスズビスベンジルアジテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスメチルアジテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスオクチルアジテート、ジ-2-エチルヘキシルスズビスベンジルアジテート、ジオクチルスズビスメチルアジテート、ジオクチルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジオクチルスズビスオクチルアジテート、ジオクチルスズビスベンジルアジテート、ジステアリルスズビスメチ

ルアジテート、ジステアリスズビス-2-エチルヘキサテート、ジステアリスズビスオクチルアジテート、ジステアリスズビスベンジルアジテート、ジベンジルスズビスメチルアジテート、ジベンジルスズビス-2-エチルヘキサテート、ジベンジルスズビスオクチルアジテート、ジベンジルスズビスベンジルアジテートなどが挙げられる。

- [0065] さらに、上記式(XVII)で表される化合物としては、例えばジフェニルスズマレート、ジ-n-ブチルスズマレート、ジ-t-ブチルスズマレート、ジイソブチルスズマレート、ジイソプロピルスズマレート、ジヘキシルスズマレート、ジ-2-エチルヘキシルスズマレート、ジオクチルスズマレート、ジステアリスズマレート、ジベンジルスズマレート、ジフェニルスズアジテート、ジ-n-ブチルスズアジテート、ジ-t-ブチルスズアジテート、ジイソブチルスズアジテート、ジイソプロピルスズアジテート、ジヘキシルスズジアセテート、ジ-2-エチルヘキシルスズアジテート、ジオクチルスズアジテート、ジステアリスズアジテート、ジベンジルスズアジテートなどが挙げられる。

以上の(e)～(j)成分の化合物(以下「変性剤」ともいう)は、1種単独で使用することも、あるいは2種以上を混合して用いることもできる。

- [0066] ここで、上記(a)成分に対する変性剤の使用量は、モル比で、0.01～200、好ましくは0.1～150であり、0.01未満では、反応の進行が充分ではなく、また耐摩耗性、コールドフローの改良効果が発現されず、一方、200を超えて使用しても、物性の改良効果は飽和しており、経済上、また場合により、トルエン不溶分(ゲル)が生成し好ましくない。

この変性反応は、+160℃以下、好ましくは-30℃～+130℃の温度で、攪拌下に、0.1～10時間、好ましくは0.2～5時間実施することが望ましい。

- [0067] 目的の重合体は、変性反応が終了したのち、触媒を不活性化させ、必要に応じて、重合体安定剤を反応系に加え、共役ジエン系重合体の製造における公知の脱溶媒、乾燥操作により回収することができる。

[0068] (B)熱可塑性樹脂

(B)熱可塑性樹脂としては、例えば、アミノアクリルアミド重合体、結晶性ポリオレフィン樹脂およびその無水マレイン酸グラフト重合体、非晶性ポリオレフィン樹脂およびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン塩化ビニル重合体、

エチレンビニルアルコール重合体およびそのアイオノマー、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキサイド、エチレンアクリル酸共重合体、ポリイソブチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ACS樹脂、AS樹脂、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド樹脂、水添ジエン系重合体などで、好ましくは、結晶性ポリオレフィン系樹脂(b1)、非晶性ポリオレフィン樹脂(b2)、水添ジエン系重合体(b3)が挙げられる。

- [0069] (B)熱可塑性樹脂のうち、結晶性ポリオレフィン系樹脂(b1)(以下、単に「結晶性重合体(b1)」ともいう)は、特に限定されないが、 $\alpha$ -オレフィンを主成分とするものが好ましく用いられる。すなわち、上記結晶性重合体(b1)全体を100モル%とした場合に、 $\alpha$ -オレフィンを80モル%以上(より好ましくは90モル%以上)含有することが好ましい。上記結晶性重合体(b1)は、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体であっても、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体であっても、 $\alpha$ -オレフィンではない単量体との共重合体であってもよい。また、これらの異なる2種以上の重合体および/または共重合体の混合物であってもよい。
- [0070] 上記結晶性重合体(b1)を構成する $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンを用いることが好ましく、炭素数2-12の $\alpha$ -オレフィンを用いることがより好ましい。
- [0071] ここで、 $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、プロペン(以下「プロピレン」という。)、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセンなどの炭素数2-12の $\alpha$ -オレフィンが挙げられ、1種単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。これらのうち、有機過酸化化物崩壊型のプロピレンおよび/または1-ブテンが好ましく用いられる。

- [0072] 上記結晶性重合体(b1)を構成する重合体が、共重合体である場合、この共重合体はランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってもよい。ただし、下記の結晶化度を得るためにランダム共重合体では、 $\alpha$ -オレフィンを除く構成単位の合計含量を、ランダム共重合体全体を100モル%とした場合に15モル%以下(より好ましくは10モル%以下)とすることが好ましい。また、ブロック共重合体では、 $\alpha$ -オレフィンを除く構成単位の合計含量を、ブロック共重合体全体を100モル%とした場合に40モル%以下(より好ましくは20モル%以下)とすることが好ましい。
- [0073] なお、このようなランダム共重合体は、例えばチーグラ-ナッタ触媒と、可溶性バナジウム化合物と、有機アルミニウム化合物とを含む溶媒からなる触媒の存在下で、 $\alpha$ -オレフィンを、必要に応じて分子量調節剤として水素を供給しつつ重合する方法などの、中・低圧法による重合方法により得ることができる。また、その重合は気相法(流動床または攪拌床)、液相法(スラリー法または溶液法)でも行うことができる。
- [0074] 上記可溶性バナジウム化合物としては、例えば、 $\text{VOCl}_3$  および  $\text{VCl}_4$  の少なくとも一方とアルコールとの反応生成物を用いることが好ましい。アルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*n*-デカノールおよび*n*-ドデカノールなどを用いることができるが、これらのうち、炭素数3-8のアルコールが好ましく用いられる。
- [0075] また、上記有機アルミニウム化合物としては、例えば、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-*n*-ヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジクロリド、トリメチルアルミニウムと水との反応生成物であるメチルアルミノキサンなどが挙げられる。これらのうち、特にエチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリドとトリイソブチルアルミニウムとの混合物、トリイソブチルアルミニウムとブチルアルミニウムセスキクロリドとの混合物が好ましく用いられる。

さらに、上記溶媒としては、炭化水素が好ましく用いられ、これらのうち、特に*n*-ペ

ンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサンが好ましく用いられる。これらは、1種単独であるいは2種以上を併用することができる。

また、上記のようなブロック共重合体は、チーグラ-ナッタ触媒を用いるリビング重合により得ることができる。

- [0076] また、上記結晶性重合体(b1)は、結晶性を有する。この結晶性は、X線回折測定による結晶化度が50%以上(より好ましくは53%以上、さらに好ましくは55%以上)であることが好ましい。また、この結晶化度は密度と密接に関係している。例えば、ポリプロピレンの場合、 $\alpha$ 型結晶(単斜晶形)の密度は $0.936\text{g}/\text{cm}^3$ 、スメチカ型微結晶(擬六方晶形)の密度は $0.886\text{g}/\text{cm}^3$ 、非晶質(アタクチック)成分の密度は $0.850\text{g}/\text{cm}^3$ である。さらに、ポリ-1-ブテンの場合、アイソタクチック結晶成分の密度は $0.91\text{g}/\text{cm}^3$ 、非晶質(アタクチック)成分の密度は $0.87\text{g}/\text{cm}^3$ である。

従って、結晶化度が50%以上の結晶性重合体(b1)を得ようとする、密度は $0.89\text{g}/\text{cm}^3$ 以上(より好ましくは $0.90\text{--}0.94\text{g}/\text{cm}^3$ )とすることが好ましい。この結晶化度が50%未満、密度が $0.89\text{g}/\text{cm}^3$ 未満であると、耐熱性、強度などが低下する傾向にある。

- [0077] さらに、上記結晶性重合体(b1)の示差走査熱量測定法による最大ピーク温度、すなわち融点(以下、単に「 $T_m$ 」という)は $100^\circ\text{C}$ 以上(より好ましくは $120^\circ\text{C}$ 以上)であることが好ましい。 $T_m$ が $100^\circ\text{C}$ 未満では十分な耐熱性および強度が発揮されない傾向にある。また、上記 $T_m$ は構成される単量体により異なるが $120^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましい。

また、メルトフローレート(温度 $230^\circ\text{C}$ 、荷重 $2.16\text{kg}$ における)(以下、単に「MFR」という)は、 $0.1\text{--}1,000\text{g}/10\text{分}$ (好ましくは $0.5\text{--}500\text{g}/10\text{分}$ 、さらに好ましくは $1\text{--}100\text{g}/10\text{分}$ )である。MFRが $0.1\text{g}/10\text{分}$ 未満ではエラストマー組成物の混練加工性、押出加工性などが不十分となる傾向にある。一方、 $1,000\text{g}/10\text{分}$ を超えると強度が低下する傾向にある。

- [0078] 従って、上記結晶性重合体(b1)としては、結晶化度が50%以上、密度が $0.89\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であり、エチレン単位の含有量が20モル%以下であり、 $T_m$ が $100^\circ\text{C}$ 以上であり、MFRが $0.1\text{--}100\text{g}/10\text{分}$ であり、融点が $140\text{--}170^\circ\text{C}$ であるポリプロピレ

ンおよび／またはプロピレンとエチレンとの共重合体を用いることが特に好ましい。

- [0079] また、上記(B)熱可塑性樹脂のうち、上記非晶質ポリオレフィン系樹脂(b2)(以下、単に「非晶質重合体(b2)」ともいう。)は、特に限定されないが、 $\alpha$ -オレフィンを主成分とするものが好ましく用いられる。すなわち、上記非晶質重合体(b2)全体を100モル%とした場合に、 $\alpha$ -オレフィンを50モル%以上(より好ましくは60モル%以上)含有することが好ましい。上記非晶質重合体(b2)は、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体であっても、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体であっても、 $\alpha$ -オレフィンではない単量体との共重合体であってもよい。また、これらの異なる2種以上の重合体および／または共重合体の混合物であってもよい。

上記非晶質重合体(b2)を構成する $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンを用いることが好ましく、上記結晶性重合体(b1)における例示と同様な炭素数3〜12の $\alpha$ -オレフィンを用いることがより好ましい。

- [0080] 上記非晶質重合体(b2)としては、アタクチックポリプロピレン、アタクチックポリ1-ブテンなどの単独重合体や、プロピレン(50モル%以上含有)と他の $\alpha$ -オレフィン(エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなど)との共重合体、1-ブテン(50モル%以上含有)と他の $\alpha$ -オレフィン(エチレン、プロピレン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなど)との共重合体などが挙げられる。
- [0081] 上記非晶質重合体(b2)を構成する重合体が、共重合体である場合、この共重合体はランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれであってもよい。ただし、ブロック共重合体の場合、主成分となる(上記共重合体ではプロピレン、1-ブテン) $\alpha$ -オレフィン単位は、アタクチック構造で結合している必要がある。また、上記非晶質共重合体(b2)が炭素数3以上の $\alpha$ -オレフィンとエチレンとの共重合体である場合、共重合体全体を100モル%とすると $\alpha$ -オレフィン含量は好ましくは50モル%以上(より好ましくは60〜100モル%)である。
- [0082] 上記非晶質重合体(b2)としては、アタクチックポリプロピレン(プロピレン含量50モル%以上)、プロピレン(50モル%以上含有)とエチレンとの共重合体、プロピレンと1-ブテンとの共重合体を用いることが特に好ましい。

なお、このアタクチックポリプロピレンは、前記結晶性重合体(b1)として用いることができるポリプロピレンの副生成物として得ることができる。

また、アタクチックポリプロピレンおよびアタクチックポリ-1-ブテンは、ジルコノセン化合物-メチルアルミノキサン触媒を用いる重合によっても得ることができる。

さらに、上記ランダム共重合体は、上記結晶性重合体(b1)と同様の方法により得ることができる。また、上記ブロック共重合体は、チーグラ-ナッタ触媒を用いるリビング重合により得ることができる。

- [0083] また、上記非晶質重合体(b2)は、X線回折測定による結晶化度が、好ましくは50%未満(より好ましくは30%以下、さらに好ましくは20%以下)である。この結晶化度は、上記と同様に密度と密接に関係しており、 $0.85\sim0.89\text{g}/\text{cm}^3$ (より好ましくは $0.85\sim0.88\text{g}/\text{cm}^3$ )であることが好ましい。

さらに、この非晶質重合体(b2)の数平均分子量 $M_n$ は、1,000~20,000(より好ましくは1,500~15,000)であることが好ましい。

- [0084] さらに、水添ジエン系重合体(b3)としては、例えば、共役ジエン単量体の単独重合体、共役ジエン単量体とビニル芳香族単量体とのランダム共重合体、ビニル芳香族単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体の重合体ブロックとからなるブロック共重合体、ビニル芳香族単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体およびビニル芳香族単量体のランダム共重合体ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体の重合体ブロックと共役ジエン単量体およびビニル芳香族単量体の共重合体ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体の重合体ブロックとビニル芳香族単量体および共役ジエン単量体からなりビニル芳香族単量体が漸増するテーパー状ブロックとからなるブロック共重合体、共役ジエン単量体およびビニル芳香族単量体のランダム共重合体ブロックとビニル芳香族単量体および共役ジエン単量体からなりビニル芳香族単量体が漸増するテーパー状ブロックとからなるブロック共重合体、ビニル結合が30重量%以下のポリブタジエンブロックとビニル結合が30重量%を超える共役ジエン単量体の重合体ブロックとからなるブロック共重合体などのジエン系重合体(以下、「水添前重合体」ということがある)の水素添加物などを挙げることができる。

[0085] 共役ジエン化合物としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン、クロロプレンなどが挙げられる。中でも、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 3-ペンタジエンを使用することが好ましく、1, 3-ブタジエンを使用することが特に好ましい。

ビニル芳香族化合物としては、スチレン、tert-ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-エチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、N, N-ジエチル-p-アミノエチルスチレン、ビニルピリジンなどが挙げられる。この中で、スチレンが好ましい。

[0086] かかる共役ジエン重合体または共役ジエン-ビニル芳香族化合物ランダム共重合体の共役ジエン単位には、共役ジエンの重合部位に応じて、側鎖にオレフィン性不飽和結合を有する共役ジエン単位と主鎖中にオレフィン性不飽和結合を有する共役ジエン単位とがあるが、側鎖にオレフィン性不飽和結合を有する共役ジエン単位の数の全共役ジエン単位の数に対する割合は、通常、5-95%、好ましくは30-95%、さらに好ましくは40-90%の範囲である。

[0087] かかる共役ジエン重合体または共役ジエン-ビニル芳香族化合物ランダム共重合体は、いずれも公知の方法によって容易に製造することができ、例えば特開平2-36244号公報に記載されるように、共役ジエン重合体を製造するには炭化水素系溶媒中で共役ジエンをリビングアニオン重合すればよく、共役ジエン-ビニル芳香族ランダム共重合体を製造するには同様にして共役ジエンおよびビニル芳香族化合物をリビングアニオン重合すればよい。

[0088] リビングアニオン重合に際して、通常は有機リチウム化合物有機、ナトリウム化合物などの開始剤が用いられ、例えばn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウムなどのアルキルリチウムが好ましい。炭化水素系溶媒としては、例えばヘキサン、ヘプタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、2-メチルブテン-1、2-メチルブテン-2などが挙げられる。リビングアニオン重合の方式は、バッチ式であっても連続式であってもよく、重合温度は通常0-120℃の範囲である。

- [0089] なお、上記のリビングアニオン重合に際して、例えばエーテル、3級アミンやナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属のアルコキシド、フェノキシド、スルホン酸塩などを併用し、その種類や使用量などを適宜選択することによって、得られる共役ジエン重合体または共役ジエン-ビニル芳香族化合物共重合体における側鎖にオレフィン性不飽和結合を有する共役ジエン単位の数/全共役ジエン単位の数に対する割合を容易に制御することができる。
- [0090] さらに、重合の終了直前に多官能のカップリング剤または架橋剤を添加してカップリング反応または架橋させることによって、重合体の分子量を大きくすることもできる。かかるカップリング剤としては、例えばジビニルベンゼン、1, 2, 4-トリビニルベンゼン、エポキシ化1, 2-ポリブタジエン、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、ベンゼン-1, 2, 4-トリイソシアナート、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジオクチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、テレフタル酸ジエチル、炭酸ジエチル、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、1, 4-ビス(トリクロロメチル)ベンゼン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、ブチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、(ジクロロメチル)トリクロロシラン、ヘキサクロロジシラン、テトラエトキシシラン、テトラクロロスズ、1, 3-ジクロロ-2-プロパノンなどが挙げられる。この中で、ジビニルベンゼン、エポキシ化1, 2-ポリブタジエン、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、テトラクロロシランが好ましい。架橋剤としてはジビニルベンゼン、アジピン酸ジエステル、エポキシ化液状ブタジエン、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 2, 4-ベンゼントリイソシアネートなどがそれぞれ例示される。
- [0091] かかる共役ジエン重合体または共役ジエン-ビニル芳香族化合物ランダム共重合体を水添するには、例えば特開平2-36244号公報に記載されるように、共役ジエン重合体または共役ジエン-ビニル芳香族化合物ランダム共重合体を炭化水素系溶媒中で水添触媒の存在下に水素圧1~100kg/cm<sup>2</sup>、温度-10~150℃で反応させればよい。
- [0092] 水添触媒としては、元素周期表Ib、IVb、Vb、VIb、VIIb、VIII族金属のいずれかを含む化合物、例えば、Ti、V、Co、Ni、Zr、Ru、Rh、Pd、Hf、Re、Pt原子を含む

化合物を用いることができる。具体的には、例えば、Ti、Zr、Hf、Co、Ni、Pd、Pt、Ru、Rh、Reなどのメタロセン系化合物、Pd、Ni、Pt、Rh、Ruなどの金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土などの担体に担持させた担持型不均一系触媒、Ni、Coなどの金属元素の有機塩またはアセチルアセトン塩と有機アルミニウムなどの還元剤とを組み合わせた均一系チーグラ型触媒、Ru、Rhなどの有機金属化合物または錯体、および水素を吸蔵させたフラーレンやカーボンナノチューブなどが挙げられる。この中で、Ti、Zr、Hf、Co、Niのいずれかを含むメタロセン化合物は、不活性有機溶媒中、均一系で水添反応できる点で好ましい。更に、Ti、Zr、Hfのいずれかを含むメタロセン化合物が好ましい。特にチタノセン化合物とアルキルリチウムとを反応させた水添触媒は安価で工業的に特に有用な触媒であるので好ましい。なお、上記水添触媒は1種のみ用いてもよく、または2種以上を併用することもできる。水添後は、必要に応じて触媒の残渣を除去し、またはフェノール系またはアミン系の老化防止剤を添加し、その後、水添ジエン系共重合体溶液から本発明の水添ジエン系共重合体を単離する。水添ジエン系共重合体の単離は、例えば、水添ジエン系共重合体溶液にアセトンまたはアルコールなどを加えて沈殿させる方法、水添ジエン系共重合体溶液を熱湯中に攪拌下投入し、溶媒を蒸留除去する方法などにより行うことができる。

[0093] かかる水添によって、共役ジエン重合体または共役ジエンービニル芳香族化合物ランダム共重合体の共役ジエン単位に含まれる側鎖もしくは主鎖中のオレフィン性不飽和結合が水添され、上記(A)で示される水添ジエン系重合体を得られるが、かかる水添ジエン系重合体における水添率は70%以上である必要がある。ここで水添率とは、水添前の共役ジエン単位の側鎖もしくは主鎖中のオレフィン性不飽和結合の数に対する、水添された側鎖もしくは主鎖中のオレフィン性不飽和結合の数の割合を示す値であって、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。かかる水添ジエン系重合体は架橋されていてもよい。水添ジエン系重合体の架橋は従来公知の方法によって行うことができる。

[0094] 以上の水添ジエン系重合体(b3)の具体例としては、水添スチレンーブタジエンランダム共重合体、水添イソプレンーすチレンランダム共重合体、水添スチレンーブタジエンブロック共重合体、スチレンーブタジエンーすチレンブロック共重合体、水添スチレン

ーブタジエンーイソプレンプロック共重合体、水添ブタジエンブロック共重合体などが挙げられる。

このような水添ジエン系重合体(b3)の市販品名としては、クラレ社製のセプトンおよびハイブラー、旭化成社製のタフテック、JSR社製のダイナロン、クレイトンポリマーズ社のクレイトンなどが挙げられる。

[0095] 上記(B)熱可塑性樹脂は、上記結晶性ポリオレフィン系樹脂(b1)、上記非晶質ポリオレフィン系樹脂(b2)、上記水添ジエン系重合体(b3)のいずれか一方のみを用いてもよいし、これらを2つ以上組み合わせて用いてもよい。

[0096] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物中の(A)共役ジエン系重合体と(B)熱可塑性樹脂の配合量は、(A)成分が50〜95重量部、好ましくは55〜96重量部、(B)成分が50〜5重量部、好ましくは45〜6重量部[ただし、(A) + (B) = 100重量部]である。(A)成分の配合量が50重量部未満では、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性および弾性が低下する傾向にある。一方、上記成分(A)の配合量が95重量部を超えると、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の流動性が低下し、成形加工性が著しく悪化する恐れがあり好ましくない。

また、上記(B)熱可塑性樹脂の配合量が5重量部未満では、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の相構造(モルフォロジー)が、動的架橋型熱可塑性エラストマーの特徴である良好な海島構造[(B)熱可塑性樹脂が海(マトリックス)、架橋エラストマー成分が島(ドメイン)]にならず、成形加工性、機械物性が悪化する恐れがある。一方、50重量部を超えると得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性とゴム弾性が低下し好ましくない。

[0097] (C)架橋剤

本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記(A)共役ジエン系重合体と(B)熱可塑性樹脂とを熔融混練りすることによって、動的架橋されていないTPEとして得られるが、好ましくは(A)〜(B)成分を(C)架橋剤の存在下で動的熱処理することにより、動的架橋エラストマー(TPV)とすることができる。

ここで、架橋に用いられる上記(C)架橋剤としては、例えば、有機過酸化物、フェノール樹脂架橋剤、硫黄、硫黄化合物、p-キノン、p-キノンジオキシムの誘導体、ビス

マレイミド化合物、エポキシ化合物、シラン化合物、アミノ樹脂、ポリオール架橋剤、ポリアミン、トリアジン化合物および金属石鹼などを挙げることができ、特に有機過酸化化合物およびフェノール樹脂架橋剤が好ましく用いられる。

- [0098] 上記有機過酸化化合物の例としては、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキセン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)-p-イソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシド、p-メンタンパーオキシド、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ジラウロイルパーオキシド、ジアセチルパーオキシド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、p-クロロベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ(t-ブチルパーオキシ)パーベンゾエート、n-ブチル-4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどが挙げられる。これらのうち、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンなどの分解温度が比較的高いものが好ましく用いられる。

なお、これらの有機過酸化化合物は、1種単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

- [0099] さらに、上記架橋剤として有機過酸化化合物を用いる場合は、架橋助剤と併用することにより架橋反応を穏やかに行うことができ、特に均一な架橋を形成することができる。

この架橋助剤としては、硫黄または硫黄化合物(粉末硫黄、コロイド硫黄、沈降硫黄、不溶性硫黄、表面処理硫黄、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなど)、オキシム化合物(p-キノンオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンオキシムなど)、多官能性モノマー類(エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジアリルフタレート、テトラアリルオキシエタン、トリアリルシアヌレ

ート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-トルイレンビスマレイミド、無水マレイン酸、ジビニルベンゼン、ジ(メタ)アクリル酸亜鉛など)などが挙げられる。これらのうち、特に、p, p'-ジベンゾイルキノンオキシム、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジビニルベンゼンが好ましく用いられる。

これらの架橋助剤は、1種単独であるいは2種以上を混合して用いることができる。

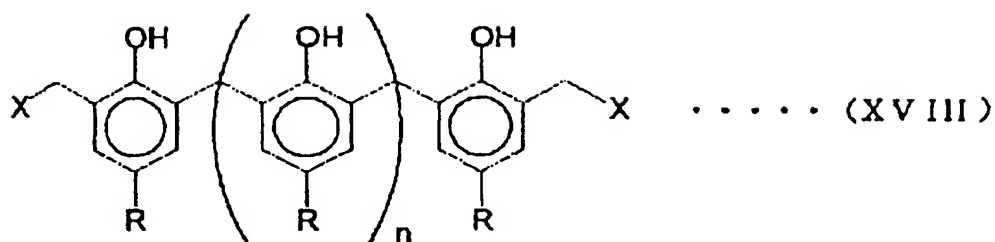
なお、架橋助剤のうち、N, N'-m-フェニレンビスマレイミドは、架橋剤としての作用を有するため、架橋剤として使用することもできる。

- [0100] 上記架橋剤として有機過酸化物を使用する場合、その使用量は、上記(A)ー(B)成分の合計量100重量部に対して0.05ー10重量部、好ましくは0.1ー5重量部とすることができる。有機過酸化物の使用量が0.05重量部未満であると、架橋度が不足し、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性および機械的強度が低下する恐れがある。一方、10重量部を超えると、架橋度が過度に高くなり、成形加工性が悪化したり、機械的物性が低下する傾向にある。

また、上記架橋剤として有機過酸化物を使用する場合の架橋助剤の使用量は、上記(A)ー(B)成分の合計量100重量部に対して好ましくは10重量部以下、より好ましくは0.2ー5重量部とすることができる。架橋助剤の使用量が10重量部を超えると、架橋度が過度に高くなり、成形加工性が悪化したり、機械的物性が低下する傾向にある。

- [0101] また、上記フェノール系架橋剤としては、例えば、下記一般式(XVIII)で示されるp-置換フェノール系化合物、o-置換フェノールーアルデヒド縮合物、m-置換フェノールーアルデヒド縮合物、臭素化アルキルフェノールーアルデヒド縮合物などが挙げられ、特にp-置換フェノール系化合物が好ましく用いられる。

[0102] [化12]



[0103] なお、 $n$ は0～10の整数であり、 $X$ はヒドロキシル基、ハロゲン化アルキル基およびハロゲン原子の少なくともいずれかであり、 $R$ は炭素数1～15の飽和炭化水素基である。

[0104] なお、 $p$ -置換フェノール系化合物は、アルカリ触媒の存在下において $p$ -置換フェノールとアルデヒド(好ましくはホルムアルデヒド)との縮合反応により得られる。上記架橋剤として、フェノール系架橋剤を用いる場合は、上記(A)～(B)成分の合計量100重量部に対して好ましくは0.2～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部とすることができる。フェノール系架橋剤の使用量が0.2重量部未満であると、架橋度が不足し、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物のゴム弾性および機械的強度が低下する恐れがある。一方、10重量部を超えると、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形加工性を悪化させる傾向にある。

[0105] これらのフェノール系架橋剤は、単独でも使用できるが、架橋速度を調節するため、架橋促進剤を併用することができる。この架橋促進剤としては、金属ハロゲン化物(塩化第一鉄、塩化第二鉄など)、有機ハロゲン化物(塩素化ポリプロピレン、臭化ブチルゴム、クロロプレンゴムなど)などが挙げられる。また、架橋促進剤のほかに、さらに酸化亜鉛などの金属酸化物やステアリン酸などの分散剤を併用することがより望ましい。

[0106] (D)その他の添加剤

本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、上記(A)～(B)成分以外の、ゴム、および熱可塑性エラストマーから選ばれた高分子化合物を含有させることができる。

かかる高分子化合物としては、特定の官能基含有共重合体以外のものであれば、特に限定されず種々のものを用いることができ、その具体例としては、エチレン・ $\alpha$ -

オレフィン共重合体ゴムおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、Ni触媒重合ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレン・イソプレンゴム、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴム、クロロプレンゴム、ノルボルネンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、ウレタンゴム、多硫化ゴムエピクロロヒドリンゴム、単純ブレンド型オレフィン系熱可塑性エラストマー、インプラント型オレフィン系熱可塑性エラストマー、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエンが挙げられる。

これらの高分子化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

以上の高分子化合物の使用割合は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物の物性を損なわない程度に添加してよく、(A)〜(B)成分の合計量100重量部に対し、0〜30重量部である。

[0107] また、本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、上記(A)成分、(B)成分のほかに、さらに必要に応じ軟化剤および／または可塑剤を配合することができる。

本発明に用いられる軟化剤としては、アロマティック油、ナフテン油、パラフィン油、ホワイトオイル、ペトロラタム、ギルソナイトのような石油系軟化剤、ひまし油、綿実油、菜種油、パーム油、椰子油、ロジンのような植物油系軟化剤が挙げられる。

また、本発明に用いられる可塑剤としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ブチルオクチルフタレート、ジ-(2-エチルヘキシル)フタレート、ジイソオクチルフタレート、ジイソデシルフタレートなどのフタル酸エステル類、ジメチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)アジペート、ジイソオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、オクチルデシルアジペート、ジ-(2-エチルヘキシル)アゼレート、ジイソオクチルアゼレート、ジイソブチルアゼレート、ジブチルセバケート、ジ-(2-エチルヘキシル)セバケート、ジイソオクチルセバケートなどの脂肪酸エステル類、トリメツリト

酸イソデシルエステル、トリメリット酸オクチルエステル、トリメリット酸n-オクチルエステル、トリメリット酸系イソノニルエステルなどのトリメリット酸エステル類のほか、ジ-（2-エチルヘキシル）フマレート、ジエチレングリコールモノオレート、グリセリルモノリシノレート、トリラウリルホスフェート、トステアリルホスフェート、トリ-（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリクレジルホスフェート、エポキシ化大豆油、ポリエーテルエステルなどの可塑剤が挙げられる。

本発明を実施するにあたり、上記軟化剤および／または可塑剤は、単独または2種以上を併用することができる。

また、上記軟化剤および／または可塑剤は、熱可塑性エラストマー組成物製造時に(A)成分と(B)成分に添加してもよいし、(A)成分の重合時に添加してもよいし、(B)成分重合時に添加してもよい。

[0108] 上記軟化剤および／または可塑剤の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部あたり、100重量部以下とすることができ、好ましくは95重量部以下、より好ましくは90重量部以下とすることができる。100重量部を超えると、最終的に得られる熱可塑性エラストマー組成物から軟化剤および／または可塑剤がブリードアウトしたり、機械的強度およびゴム弾性が低下する傾向にある。

[0109] さらに、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、必要に応じて各種添加剤、例えば滑剤、老化防止剤、熱安定剤、耐侯剤、金属不活性剤、紫外線吸収剤、光安定剤、銅害防止剤などの安定剤、防菌・防かび剤、分散剤、結晶核剤、難燃剤、粘着付与剤、発泡助剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、顔料、フェライトなどの金属粉末、ガラス繊維、金属繊維などの無機繊維、炭素繊維、アラミド繊維などの有機繊維、複合繊維、チタン酸カリウムウイスキーなどの無機ウイスキー、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ガラスフレーク、アスベスト、マイカ、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、アルミナ、アルミナシリカ、ケイ酸カルシウム、ハイドロタルサイト、カオリン、けい藻土、グラファイト、軽石、エゴ粉、コットンフロク、コルク粉、硫酸バリウム、フッ素樹脂、ポリマービーズなどの充填剤またはこれらの混合物、ポリオレフィンワックス、セルロースパウダー、ゴム粉、木粉などの充填剤、低分子量ポリマーなどを含有させることができる。

[0110] 熱可塑性エラストマー組成物の調製

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の調製は、上記(A)～(B)成分を加えて、連続式押出機または密閉式混練機に供給し、動的に熱処理することで得られる。

[0111] 上記「動的に熱処理する」とは、剪断力を加えることおよび加熱することの両方を行うことをいう。この動的熱処理は、例えば、熔融混練装置を用いて行うことができ、混練装置で行う処理は、バッチ式でも連続式であってもよい。

このうち、混練を行うことのできる装置としては、例えば、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、一軸押出機、二軸押出機、二軸混練機、加圧ニーダーなどの装置を挙げることができる。これらのうち、経済性、処理効率などの観点から連続式押出機(一軸押出機、二軸押出機、二軸混練機)を用いることが好ましい。

[0112] 上記二軸押出機としては、上記熱可塑性エラストマー組成物の存在下で熔融混練することができるならば特に限定されず、例えば、一軸押出機、二軸押出機などが挙げられる。これらのうち、二軸押出機が好ましく用いられ、さらには $L/D$ (スクリー有効長さ $L$ と外径 $D$ との比)が好ましくは30以上、より好ましくは36～60の二軸押出機が好ましく用いられる。二軸押出機としては、例えば、2本のスクリーが噛み合うもの、噛み合わないものなどの任意の二軸押出機を使用することができるが、2本のスクリーの回転方向が同一方向でスクリーが噛み合うものがより好ましい。

このような二軸押出機としては、池貝社製PCM、神戸製鋼所社製KTX、日本製鋼所社製TEX、東芝機械社製TEM、ワーナー社製ZSK(いずれも商標)などが挙げられる。

また、上記二軸混練機としては、 $L/D$ (スクリー有効長さ $L$ と外径 $D$ との比)は、好ましくは5以上、より好ましくは $L/D10$ のものが好ましく用いられる。また、二軸混練機としては、例えば、2本のスクリーが噛み合うもの、噛み合わないものなどの任意の二軸混練機を使用することができるが、2本のスクリーの回転方向が異方向でスクリーが噛み合うものがより好ましい。このような二軸混練機としては、神戸製鋼所社製ミクストロンKTX・LCM・NCM、日本製鋼所社製CIM・CMP(いずれも商標)などが挙げられる。

さらに、上記の連続式押出機を2台以上連結して使用してもよい。

- [0113] 動的熱処理における処理温度は、120〜350℃、好ましくは150〜290℃であり、処理時間は20秒間〜320分間、好ましくは30秒間〜25分間である。また、混合物に加える剪断力は、ずり速度で10〜20, 000/sec、好ましくは100〜10, 000/secである。

[0114] 熱可塑性エラストマー組成物成形品の成形方法

本発明の熱可塑性エラストマー組成物の成形品は、上記の熱可塑性エラストマー組成物を成形することによって製造することができるが、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を構成する(A)共役ジエン系重合体成分、(B)熱可塑性樹脂成分、および必要に応じて用いられるその他の成分を適宜の条件下に混合することにより、熱可塑性エラストマー組成物を調製する工程と、成形工程とを単一の工程で行なうことによっても製造することができる。

熱可塑性エラストマー組成物成形品の成形方法としては、特に限定されず、例えば押出成形法、カレンダー成型法、溶剤キャスト法、射出成形法、真空成形法、パウダースラッシュ成形法および加熱プレス法を好適に利用することができる。

また、ゴム、プラスチック、本発明以外の熱可塑性エラストマー組成物、ガラス、金属、布および木材などと積層、接合した成形品であってもよい。

ここで、ゴムとしては、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴムおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ジエン共重合体ゴム、スチレン・ブタジエンゴム、Ni触媒重合ブタジエンゴム、イソpreneゴム、ニトリルゴムおよびその水添物、アクリルゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ブチルゴム、天然ゴムなどが挙げられる。

プラスチックとしては、アイオノマー、アミノアクリルアミド重合体、ポリエチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレン、エチレン塩化ビニル重合体、エチレンビニルアルコール重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリエチレンオキサイド、エチレンアクリル酸共重合体、ポリプロピレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、ポリイソブチレンおよびその無水マレイン酸グラフト重合体、塩素化ポリプロピレン、4-メチルペンテン-1樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ACS樹脂、AS樹脂

、AES樹脂、ASA樹脂、MBS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ビニルアルコール樹脂、ビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、フッ素樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリル酸エステル、ポリアミド樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリ尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、ポリブテン-1、メチルペンテン樹脂、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。

熱可塑性エラストマーとしては、塩素化ポリエチレン系熱可塑性エラストマー、シンジオタクチック-1, 2ポリブタジエン、単純ブレンド型オレフィン系熱可塑性エラストマー、インプラント型オレフィン系熱可塑性エラストマー、動的架橋型オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリ塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマー、スチレン・ブタジエンゴムの水添物、スチレン・ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、ブタジエンゴムの水添物、ブタジエンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、イソプレンゴムの水添物、イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・イソプレンゴムの水添物、スチレン・イソプレンゴムの水添物の無水マレイン酸グラフト重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体の水添物、スチレン・イソプレンブロック共重合体の水添物などが挙げられる。

金属としては、ステンレス、アルミニウム、鉄、銅、ニッケル、亜鉛、鉛、錫や、自動車、船舶、家電製品などで使用されているニッケル-亜鉛合金、鉄-亜鉛合金、鉛-錫合金などの合金類などが挙げられる。

## 実施例

[0115] 以下、本発明を実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部および%は特に断らないかぎり重量基準である。

また、実施例中の各種の測定は、下記の方法によった。

[0116] 共役ジエン系重合体の評価

ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>, 100°C)

予熱1分、測定時間4分、温度100°Cで測定した。

数平均分子量 (Mn)、重量平均分子量 (Mw)

東ソー社製、HLC-8120GPCを用い、検知器として、示差屈折計を用いて、次の条件で測定した。

カラム; 東ソー社製、カラムGMHHXL

移動相; テトラヒドロフラン

マイクロ構造 (1, 4-シス結合含量、1, 2-ビニル結合含量)

赤外法 (モレロ法) によって求めた。

[0117] 熱可塑性エラストマー組成物の評価:

得られた熱可塑性エラストマー組成物の流動性をメルトフローレートとして、JIS K 7210に準拠して230°C、10kg荷重にて測定した。

さらに、得られた熱可塑性エラストマー組成物の射出成形シートを用いて、硬度、機械的特性 (引張破断強度、引張破断伸び)、および圧縮永久歪みを下記方法により各々評価した。

硬度

柔軟性の指標としてJIS K6253に準拠して測定した。

引張破断強度および引張破断伸び

JIS K6251に準拠して測定した。

圧縮永久歪み

JIS K6262に準拠して70°C、22時間の条件で測定した。

[0118] 実施例1

共役ジエン系重合体の作製

100mlの三つ口フラスコに、塩化亜鉛 (0.1mmol) を秤量し、2-エチルヘキサノール (0.2mmol) を滴下し、100°Cに加熱し2時間反応させた。反応終了後、トルエンを50ml加え、塩化亜鉛の2-エチルヘキサノール錯体のトルエン溶液を調製した。

[0119] 窒素置換した内容積5リットルのオートクレーブに、窒素下、シクロヘキサン2.4kg、1,3-ブタジエン300gを仕込んだ。

これらに、あらかじめ触媒成分としてバーサチック酸ネオジム(0.04mmol)のシクロヘキサン溶液、メチルアルモキサン(2.4mmol)のトルエン溶液、水素化ジイソブチルアルミニウム(4.0mmol)および塩化亜鉛の2-エチルヘキサノール錯体のトルエン溶液(0.04mmol)をネオジムの5倍量の1,3-ブタジエンと50℃で30分間反応熟成させた触媒を仕込み、50℃で60分間重合を行った。1,3-ブタジエンの重合転化率は、ほぼ100%であった。ムーニー粘度を測定するために、重合溶液の一部を抜き取り、凝固、乾燥した。ムーニー粘度( $ML_{1+4}$ , 100℃)は25、1,4-シス結合含量は97.0%、1,2-ビニル結合含量は1.2%、 $M_w/M_n$ は2.5であった。

- [0120] 次に、重合溶液の温度を50℃に保ち、ジオクチルスズビス-2-エチルヘキシルマレート(7.2mmol)を添加し、その後、30分間放置し、2,4-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールを1.5g含むメタノール溶液を添加し、重合停止後、スチームストリッピングにより脱溶媒し、110℃のロールで乾燥して、重合体を得た。

この重合体のムーニー粘度( $ML_{1+4}$ , 100℃)は39、1,4-シス結合含量は97.0%、1,2-ビニル結合含量は1.2%、 $M_w/M_n$ は2.8であった。

- [0121] 熱可塑性エラストマー組成物の作製

共役ジエン系重合体80部、熱可塑性樹脂として、結晶性ポリオレフィン系樹脂(1)(日本ポリケム社製、品名「ノバテックPP BC06C」)20部、老化防止剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス1010」)0.2部および軟化剤(出光興産社製、品名「ダイアナプロセスオイルPW90」)を150℃に加熱した10リッター双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpm(すり速度200/sec)で20分間混練りした。

その後、熔融状態の組成物を180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)にてペレット化した。

さらに、得られたペレット物に有機過酸化物(2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、日本油脂社製、品名「パーヘキサ25B-40」)1部および架橋助剤(ジビニルベンゼン、三共化学社製、品名「ジビニルベンゼン純度55%」)1部を配合し、ヘンシェルミキサー(三井鉱山社製)にて30秒混合した後、二軸押出機(池貝社製、型式「PCM-45」、同方向完全噛み合い型スクリーであり、スクリーフライト

部の長さLとスクリー直径Dとの比である $L/D$ が33.5である)を用いて、230℃、300rpm、ずり速度 $400\text{sec}^{-1}$ で1分30秒間滞留する条件にて動的熱処理を施しながら押出して、ペレット状の動的架橋型の熱可塑性エラストマー組成物を得た。

[0122] 熱可塑性エラストマー組成物の試験片作製

得られた熱可塑性エラストマー組成物のペレットを射出成形機(日本製鋼所製、品名「N-100」)を用いて射出成形を行い、厚み2mm、長さ120mm、幅120mmのシートを作製し各種評価に供した。結果を表1に示す。

[0123] 実施例2

共役ジエン系重合体80部、熱可塑性樹脂として、結晶性ポリオレフィン系樹脂(1)(日本ポリケム社製ポリプロピレン、品名「ノバテックPP BC06C」)20部、および結晶性ポリオレフィン系樹脂(2)(日本ポリケム社製ポリエチレン、品名「ノバテックHD HJ490」)10部、老化防止剤(チバススペシャルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス1010」)0.2部および軟化剤(出光興産社製、品名「ダイアナプロセスオイルPW90」)を150℃に加熱した10リッター双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpm(ずり速度 $200/\text{sec}$ )で20分間混練りした。

その後、熔融状態の組成物を180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)にてペレット化した。

さらに、実施例1同様に得られたペレット物に有機過酸化物、架橋助剤を配合して動的熱処理を施しながら押出して、ペレット状の動的架橋型の熱可塑性エラストマー組成物を得た。結果を表1に示す。

[0124] 実施例3

共役ジエン系重合体80部、熱可塑性樹脂として、結晶性ポリオレフィン系樹脂(1)(日本ポリケム社製ポリプロピレン、品名「ノバテックPP BC06C」)20部、水添ジエン共重合体(1)(JSR社製水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体、品名「ダイナロン8900P」)5部、ジエン系ブロック共重合体(JSR社製スチレン-ブタジエンブロック共重合体、品名「TR2000」)5部、老化防止剤(チバススペシャルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス1010」)0.2部および軟化剤(出光興産社製、品名「ダイアナプロセスオイルPW90」)を150℃に加熱した10リッター双腕型加圧ニーダー(モリヤマ

社製)に投入し、40rpm(ずり速度200/sec)で20分間混練りした。

その後、熔融状態の組成物を180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)にてペレット化した。

さらに、実施例1同様に得られたペレット物に有機過酸化物、架橋助剤を配合して動的熱処理を施しながら押出して、ペレット状の動的架橋型の熱可塑性エラストマー組成物を得た。結果を表1に示す。

#### [0125] 実施例4

共役ジエン系重合体80部、熱可塑性樹脂として、結晶性ポリオレフィン系樹脂(1)(日本ポリケム社製ポリプロピレン、品名「ノバテックPP BC06C」)20部、水添ジエン共重合体(2)(クラレ社製水添スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体、品名「セプトン8006」)5部、老化防止剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス1010」)0.2部、および軟化剤(出光興産社製、品名「ダイアナプロセスオイルPW90」)を150℃に加熱した10リッター双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpm(ずり速度200/sec)で20分間混練りした。

その後、熔融状態の組成物を180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)にてペレット化した。

さらに、実施例1同様に得られたペレット物に有機過酸化物、架橋助剤を配合して動的熱処理を施しながら押出して、ペレット状の動的架橋型の熱可塑性エラストマー組成物を得た。結果を表1に示す。

#### [0126] 実施例5

共役ジエン系重合体80部、熱可塑性樹脂として、結晶性ポリオレフィン系樹脂(1)(日本ポリケム社製ポリプロピレン、品名「ノバテックPP BC06C」)20部、老化防止剤(チバスペシャルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス1010」)0.2部、軟化剤(出光興産社製、品名「ダイアナプロセスオイルPW90」)、およびフィラー(白石工業社製、品名「重炭・ホワイトン101」)を150℃に加熱した10リッター双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpm(ずり速度200/sec)で20分間混練りした。

その後、熔融状態の組成物を180℃、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)にてペレット化した。

さらに、実施例1同様に得られたペレット物に有機過酸化物、架橋助剤を配合して動的熱処理を施しながら押出して、ペレット状の動的架橋型の熱可塑性エラストマー組成物を得た。結果を表1に示す。

[0127] 比較例1

JSR社製のBR01〔重合触媒；ニッケル系、ムーニー粘度( $ML_{1+4}$ , 100°C)=45、1, 4-シス結合含有=95.0%、 $M_w/M_n=4.0$ ]80部、熱可塑性樹脂として、結晶性ポリオレフィン系樹脂(1)(日本ポリケム社製ポリプロピレン、品名「ノバテックPP BC06C」)20部、および老化防止剤(チバススペシャルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス1010」)0.2部を150°Cに加熱した10リッター双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpm(ずり速度200/sec)で20分間混練りした。

その後、熔融状態の組成物を180°C、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)にてペレット化した。

さらに、実施例1同様に得られたペレット物に有機過酸化物、架橋助剤を配合して動的熱処理を施しながら押出して、ペレット状の動的架橋型の熱可塑性エラストマー組成物を得た。結果を表1に示す。

[0128] 比較例2

JSR社製のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体(JSR社製、品名「EP98AC」、ポリマー100重量部に対してパレフィン油75重量%の油展品)80部、熱可塑性樹脂として、結晶性ポリオレフィン系樹脂(1)(日本ポリケム社製ポリプロピレン、品名「ノバテックPP BC06C」)20部、老化防止剤(チバススペシャルティケミカルズ社製、品名「イルガノックス1010」)0.2部、および軟化剤(出光興産社製、品名「ダイアナプロセスオイルPW90」)を150°Cに加熱した10リッター双腕型加圧ニーダー(モリヤマ社製)に投入し、40rpm(ずり速度200/sec)で20分間混練りした。

その後、熔融状態の組成物を180°C、40rpmに設定したフィーダールーダー(モリヤマ社製)にてペレット化した。

さらに、実施例1同様に得られたペレット物に有機過酸化物、架橋助剤を配合して動的熱処理を施しながら押出して、ペレット状の動的架橋型の熱可塑性エラストマー組成物を得た。結果を表1に示す。

[0129] [表1]

		実施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	2
組成(部)	共役エン系重合体	80	70	70	50	80		
	BR01						80	
	油展エチレン・ $\alpha$ -オレフィン系共重合体							75
	結晶性ポリオレフィン樹脂(1)	20	20	20	20	20	20	25
	結晶性ポリオレフィン樹脂(2)		10					
	水添エン系重合体(1)			5				
	水添エン系重合体(2)				30			
	ジエン系ブロック共重合体			5				
	鉱物油系軟化剤	30	30	30	30	35		
	フィラー					15		
	有機過酸化物	1	1	1	1	1	1	1
	架橋助剤	1	1	1	1	1	1	1
	老化防止剤	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
流動性	230°C×10kg	22	21	30	50	31	5	280
硬度	HS(デュロA)	66	78	65	64	71	63	60
引張破断強度	T <sub>B</sub>	5.1	6.7	5	6.7	6	3.1	7.3
引張破断伸び	E <sub>B</sub>	200	220	210	300	240	180	770
圧縮永久歪み	CS	21	25	23	26	21	23	40

## 産業上の利用可能性

- [0130] 本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、柔軟性、圧縮永久歪み、機械的強度に優れているので、自動車のバンパー、外装用モール、ウインドシール用ガスケット、ドアシール用ガスケット、トランクシール用ガスケット、ルーフサイドレール、エンブレム、インナーパネル、ドアトリム、コンソールボックスなどの内外装表皮材、ウェザーストリップなど、耐傷付性の必要とされるレザーシート、航空機・船舶用のシール材および内外装表皮材など、土木・建築用のシール材、内外装表皮材あるいは防水シート材など、一般機械・装置用のシール材など、弱電部品・水道のパッキン、燃料電池スタック中のシール材、表皮材あるいはハウジングなど、鉄道用軌道パッド、情報機器用ローラー、クリーニングブレード、電子部品用フィルム、半導体および液晶表示装置などのフラットパネルディスプレイ(FPD)製造工程の保護フィルム、シール材、写真などの画像保護膜、建材用化粧フィルム、医療用機器部品、電線、日用雑貨品、スポーツ用品などの一般加工品に幅広く利用することができる。

## 請求の範囲

- [1] (A) 共役ジエン系化合物を希土類元素化合物系触媒を用い重合して得られる共役ジエン系重合体、および(B)熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。
- [2] (A) 共役ジエン系重合体が、共役ジエン系化合物を、下記(a)～(d)成分を主成分とする触媒を用い重合して得られる請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- (a) 成分; 周期律表の原子番号57～31にあたる希土類元素含有化合物、または、これらの化合物とルイス塩基との反応から得られる化合物
- (b) 成分; アルモキサン
- (c) 成分;  $\text{AlR}^1\text{R}^2\text{R}^3$  (式中、 $\text{R}^1$ ～ $\text{R}^2$ は同一または異なり、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子、 $\text{R}^3$ は炭素数1～10の炭素原子を含む炭化水素基、ただし、 $\text{R}^3$ は上記 $\text{R}^1$ または $\text{R}^2$ と同一または異なってもよい) に対応する有機アルミニウム化合物
- (d) 成分; ハロゲン化ケイ素化合物および/またはハロゲン化有機ケイ素化合物
- [3] (a) 成分がネオジムである請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物
- [4] 共役ジエン系化合物が、1, 3-ブタジエンである請求項1～3いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [5] (A) 共役ジエン系重合体が、1, 4-シス結合含量90%以上、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)との比( $\text{Mw}/\text{Mn}$ )が3.5以下である請求項1～4いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [6] (B) 熱可塑性樹脂が、結晶性ポリオレフィン系樹脂、非晶性ポリオレフィン系樹脂、および水添ジエン系重合体の群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [7] (A) 共役ジエン系重合体と(B)熱可塑性樹脂とを架橋剤存在下で動的熱処理された請求項1～6いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [8] (A) 共役ジエン系重合体が50～95重量部、(B)熱可塑性樹脂が50～5重量部[ただし、(A) + (B) = 100重量部]である請求項1～7いずれかに記載の熱可塑性エ

ラストマー組成物。

- [9] (A) 共役ジエン系重合体と、(B) 熱可塑性樹脂との合計を100重量部とした場合に、200重量部以下の軟化剤および／または可塑剤を含有する請求項1〜8いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。
- [10] 請求項1〜8いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物からなる成形品。

## 補正書の請求の範囲

[2005年2月3日(03.02.05)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲  
1-3及び7-10は補正された；出願当初の請求の範囲6は取り下げられた；  
他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

1. (補正後) (A) 共役ジエン系化合物を希土類元素化合物系触媒を用い重合して得られる共役ジエン系重合体、ならびに (B) 結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも1種である熱可塑性樹脂を含むことを特徴とする熱可塑性エラストマー組成物。

2. (補正後) (A) 共役ジエン系重合体が、共役ジエン系化合物を、下記(a)～(d)成分を主成分とする触媒を用い重合して得られる請求項1記載の熱可塑性エラストマー組成物。

(a) 成分；周期律表の原子番号57～71にあたる希土類元素含有化合物、または、これらの化合物とルイス塩基との反応から得られる化合物

(b) 成分；アルモキサン

(c) 成分； $AlR^1R^2R^3$  (式中、 $R^1 \sim R^2$ は同一または異なり、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子、 $R^3$ は炭素数1～10の炭素原子を含む炭化水素基、ただし、 $R^3$ は上記 $R^1$ または $R^2$ と同一または異なっている) に対応する有機アルミニウム化合物

(d) 成分；ハロゲン化ケイ素化合物および／またはハロゲン化有機ケイ素化合物

3. (補正後) (a) 成分がネオジムである請求項2記載の熱可塑性エラストマー組成物。

4. 共役ジエン系化合物が、1, 3-ブタジエンである請求項1～3いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

5. (A) 共役ジエン系重合体が、1, 4-シス結合含量90%以上、ゲル

パーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が 3.5 以下である請求項 1～4 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

6. (削除)

7. (補正後) (A) 共役ジエン系重合体と (B) 結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも 1 種である熱可塑性樹脂とを架橋剤存在下で動的熱処理された請求項 1～5 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

8. (補正後) (A) 共役ジエン系重合体が 50～95 重量部、(B) 結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも 1 種である熱可塑性樹脂が 50～5 重量部 [ただし、(A) + (B) = 100 重量部] である請求項 1～7 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

9. (補正後) (A) 共役ジエン系重合体と、(B) 結晶性ポリオレフィン系樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも 1 種である熱可塑性樹脂との合計を 100 重量部とした場合に、200 重量部以下の軟化剤および/または可塑剤を含有する請求項 1～8 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物。

10. (補正後) 請求項 1～9 いずれかに記載の熱可塑性エラストマー組成物からなる成形品。

## 条約 19 条 (1) に基づく説明書

請求の範囲第 1 項は、(B) 熱可塑性樹脂を結晶性ポリオレフィン系  
5 樹脂および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも  
も 1 種に限定することにより本願発明の適用範囲を明確にしたもの  
である。

請求の範囲第 1 項を上記のように補正したことにより、第 6 項の記載  
10 事項を包含させたので、第 6 項を削除した。

請求の範囲第 7 項は、上述の削除により従属する請求項が変わったの  
でその部分を補正した。

15 請求の範囲第 7 項～第 9 項は、上述の請求の範囲第 1 項の補正に伴い  
同様の補正をしたものである。

請求の範囲第 2 項の補正は、誤記によるものであり、その根拠は明細  
書中の記載より明らかである。

20

請求の範囲第 3 項および第 10 項の補正は、従属するクレームを変更  
したものであり何ら新規事項の追加に当たるものではない。

引用例 1 (JP 2001-192504 A) は、ゴム組成物に  
25 関するものである。一方、本願発明は熱可塑性エラストマー組成物に  
関するものであり、その根本的思想は大きく異なる。

引用例 1 には、水添重合体の記載があるが、前記のように、請求項  
1 の補正を行うことにより、本願発明に用いられる (B) 熱可塑性樹

脂が結晶性ポリオレフィン系樹脂 および非晶性ポリオレフィン系樹脂の群から選ばれた少なくとも 1 種となり、引用例 1 記載の技術と本願発明とが異なることがより明白となった。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/016315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L9/00, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08L7/00-101/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-192504 A (JSR Corp.), 17 July, 2001 (17.07.01), Claim 1; Par. Nos. [0005], [0009] to [0013], [0029] to [0032] (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
26 November, 2004 (26.11.04)

Date of mailing of the international search report  
14 December, 2004 (14.12.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L 9/00、C08L101/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int. Cl<sup>7</sup> C08L 7/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年  
日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-192504 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 07. 17、【請求項1】、段落【0005】、【0009】-【0013】、【0029】-【0032】 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
26. 11. 2004

国際調査報告の発送日 14.12.2004

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
森川 聡

4 J 9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456